

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-78518

(43)公開日 平成7年(1995)3月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 7/02	E	8936-5G		
3/44	D	9059-5G		
	P	9059-5G		
7/34	B	7244-5G		
// C 0 8 L 23/26	L D A			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-223233	(71)出願人	000005120 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号
(22)出願日	平成5年(1993)9月8日	(72)発明者	山本 康彰 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立 電線株式会社パワーシステム研究所内
		(72)発明者	反町 正美 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立 電線株式会社パワーシステム研究所内
		(74)代理人	弁理士 絹谷 信雄

(54)【発明の名称】 難燃性薄肉絶縁電線

(57)【要約】

【目的】 腐蝕性の高いハロゲン系ガスを発生せず、かつ高度の耐摩耗性及び難燃性を備えた新規な難燃薄肉絶縁電線を提供する。

【構成】 融点120℃以上のポリオレフィンとカルボン酸変性ポリマとのブレンドポリマに対してシランカップリング剤で表面処理した水酸化マグネシウムを含有する組成物を導体上に被覆し架橋して絶縁層を形成してなることを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点120℃以上のポリオレフィンとカルボン酸変性ポリマとのブレンドポリマ100重量部に対してシランカップリング剤で表面処理した水酸化マグネシウムを30～100重量部含有する組成物を導体上に被覆し架橋して絶縁層を形成してなることを特徴とする難燃性薄肉絶縁電線。

【請求項2】 融点120℃以上のポリオレフィン、高密度ポリエチレンまたはポリブテンである請求項1記載の難燃性薄肉絶縁電線。

【請求項3】 カルボン酸変性ポリマは、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニルコポリマから選ばれるいずれか一種にカルボン酸をグラフト又は共重合してなるものである請求項1記載の難燃性薄肉絶縁電線。

【請求項4】 融点120℃以上のポリオレフィンとカルボン酸変性ポリマとの含有重量比は97/3～70/30である請求項1記載の難燃性薄肉絶縁電線。

【請求項5】 水酸化マグネシウムは平均粒径が0.1～5μmのものである請求項1記載の難燃性薄肉絶縁電線。

【請求項6】 絶縁層の厚さは0.1～0.6mmである請求項1記載の難燃性薄肉絶縁電線。

【請求項7】 高密度ポリエチレンと無水マレイン酸変性ポリエチレンとのブレンドポリマ100重量部に対してシランカップリング剤で表面処理した水酸化マグネシウムを30～100重量部含有する組成物を導体上に被覆し架橋して厚さ0.1～0.6mmの絶縁層を形成してなることを特徴とする難燃性薄肉絶縁電線。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、難燃性で、かつ耐摩耗性に優れた難燃性薄肉絶縁電線に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、乗用車を中心に自動車の高性能、高機能化に伴ない電気・電子回路も増えることによりワイヤハーネスの肥大化する傾向にある。

【0003】しかしながら、このワイヤハーネスの肥大化は配線スペースの増大、重量及びコストの増加などの弊害を生じる。そのため、肥大化に対する対策が要望されるようになり、この一環としてワイヤハーネス電線の細径、薄肉化が検討され、実際ポリ塩化ビニル絶縁電線では芯線径及び絶縁厚の低減による細径、薄肉化が図られるようになってきた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、最近、地球環境の保全が世界的課題として注目を浴びようになり、自動車に代表される広範囲の分野で資源や加工品のリサイクル化、産業廃棄物処理が地球レベルで重大視されるようになってきた。このため自動車用ワイヤハーネ

ス電線に使用するポリ塩化ビニルに対しても、焼却時、腐食性のハロゲン系ガス発生が環境汚染源の一つとして問題視されるようになってきており、このような社会的動向から、腐蝕性ガスの発生が少ないノンハロゲン難燃材料が注目されてる。

【0005】しかしながら、ポリオレフィンに金属水酸化物を混和するノンハロゲン難燃材料では、従来のポリ塩化ビニルに比べ強靱性が劣り、特に耐摩耗性が悪く、絶縁体の厚さが0.1～0.6mmの薄肉電線への適用が難しかった。

【0006】そこで、本発明は、この問題点を有効に解決するために案出されたものであり、その目的は、腐蝕性の高いハロゲン系ガスを発生せず、かつ高度の耐摩耗性及び難燃性を備えた新規な難燃薄肉絶縁電線を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、融点120℃以上のポリオレフィンとカルボン酸変性ポリマとのブレンドポリマブレンド100重量部に対してシランカップリング剤で表面処理した水酸化マグネシウムを30～100重量部配合した組成物を導体上に被覆し架橋して好ましくは厚さ0.1～0.6mmの絶縁層を形成してなるものである。

## 【0008】

【作用】上記構成によれば、シランカップリング剤は、その分子中に有機質と反応する官能基と無機質と結合する基を有しており、混和する水酸化マグネシウムをシランカップリング剤で表面処理することで、水酸化マグネシウムの表面にシランカップリング剤が結合され、その表面に結合したシランカップリング剤の官能基がカルボン酸変性ポリマと反応することで水酸化マグネシウムとポリオレフィンとが一体に結合され、耐摩耗性が大幅に向上する。

【0009】本発明で用いる融点120℃以上のポリオレフィンとしては高密度ポリエチレン、ポリブテンといったポリマが挙げられるが、融点が限定値未満のポリマでは耐摩耗性の向上を図ることができない。

【0010】ポリオレフィンに添加するカルボン酸変性ポリマとは、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニルコポリマに代表されるポリオレフィンにカルボン酸をグラフト又は共重合したもので、カルボン酸としては、無水マレイン酸が代表的である。上述のポリオレフィンとカルボン酸変性ポリマの比率は特に限定しないが、97/3～70/30の重量比が望ましい。

【0011】水酸化マグネシウムには、凝集、強靱性、難燃性などから平均粒径0.1～5μmのものが好ましく、これはシランカップリング剤で表面処理する必要がある。シランカップリング剤としては、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシ

3

ラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどに代表される不飽和結合を有するものが望ましい。

【0012】本発明では、ポリオレフィンとカルボン酸変性ポリマのブレンドポリマ100重量部に対して、水酸化マグネシウムを30～100重量部とする必要がある。すなわち配合量が、限定値未満では目的とする難燃性を付与できず、限定値を越えた場合には耐摩耗性が著しく損なわれる。

【0013】本発明では上記組成物を導体外周に押出被覆後、パーオキサイドや電子線照射などにより架橋させ

4

る。本発明においては上記配合組成物の使用及び架橋により著しく耐摩耗性が向上し、絶縁層の厚さが0.1～0.6mmの難燃薄肉絶縁電線を実現できる。

【0014】

【実施例】以下本発明の好適実施例を比較例と共に説明する。

【0015】実施例1～4と比較例1～6とを表1に示す。

【0016】

【表1】

10

(配合量単位は重量部)

例 項 目	実 施 例			比 較 例			比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
成 分	高密度ポリエチレン <sup>1)</sup>	90	80		80	100	90		90	80
	高密度ポリエチレン <sup>2)</sup>			85					20	
	低密度ポリエチレン <sup>3)</sup>								10	
	無水マレイン酸変性ポリエチレン <sup>4)</sup>	10	20	15	20		10	20	20	
	トリメチルホスファトリメタクリレート	5	5	5	5	5	5	5		
分	水酸化マグネシウム <sup>5)</sup>	50	70	40	60	40	55	50	20	150
	水酸化マグネシウム <sup>6)</sup>									
	ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	4,4'-チビス-(6-第三ブチル-4-メチルフェノール)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
結 果	耐 摩 耗 性 (回)	210	160	250	190	95	78	85	45	15
難 燃 性		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	合格

1) マルチコート(MFR, 190°C)=0.7, 靱性(ρ)=0.959, 靱性(MD)=131°C

2) MFR=0.4, ρ=0.955, MD=130°C

3) MFR=0.7, ρ=0.920, MD=110°C

4) ρ=0.92, 無水マレイン酸 0.5重量%グラフト

5) 平均粒径 0.8μm, ビス(トリメチルホスファトリメタクリレート) 1重量%処理

6) 平均粒径 0.8μm, ステアリン酸処理 2.5重量%処理

7) 未照射

【0017】表1の実施例1～4及び比較例1～6の各欄に示す配合成分に従って、各成分を220°Cに設定した30mm2軸混練機で混練して組成物を形成し、その後、これら組成物を220°C設定の40mm押出機を用いて芯線外径0.87φの銅導体上に厚さ0.25mmの厚さで押出被覆し、その後加速電圧2MeV、線量7×10<sup>-2</sup>MGyで電子線照射し、各種絶縁電線を得た。この際、導体はガスバーナで130°Cに予熱した。

【0018】次に、このようにして製作した各種電線について、以下に示す評価を行った。

\* 【0019】(1) 耐摩耗性

日本自動車規格(JASO)-D608-87に準拠し、荷重510gでブレードを用いた往復法による摩耗試験を4回行い、導体露出の最少回数を示した。

【0020】(2) 難燃性

JASO-D608-87に準拠し、試料300mmを水平に支持し、ブンゼンバーナの還元炎を10秒間当てた後の残炎時間を測定した。残炎時間が30秒以内を合格、30秒を越えるものを不合格と判定した。

【0021】表1に示すように本発明に係る実施例1～

7

4の各試料の難燃性は良好でかつ耐摩耗性に優れていることが分る。

【0022】これに対し無水マレイン酸変性ポリエチレン無添加の比較例1、未照射の比較例2、シランカップリング剤以外の表面処理剤で処理した水酸化マグネシウムを用いた比較例3及び融点が限定値未満のポリマを使用した比較例4は、いずれも耐摩耗性が100回以下で

8

低い。水酸化マグネシウムの混和量が限定値未満の比較例5では難燃性が不合格となり、また限定値を越えると比較例6では耐摩耗性が著しく低下する。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば耐摩耗性に優れ、かつ焼却時に腐食性の高いハロゲン系ガスを発生せず、環境汚染防止に有効な難燃薄肉絶縁電線を実現できる。

DERWENT-ACC-NO: 1995-152336

DERWENT-WEEK: 200230

*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Flame resistant insulated electric wire  
prodn. by applying resin compsn. contg.  
polyolefin and carboxylic acid-modified  
polymer with magnesium hydroxide  
treated with silane coupling agent.

INVENTOR: TANMACHI M; YAMAMOTO Y

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CABLE LTD[HITD]

PRIORITY-DATA: 1993JP-223233 (September 8, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 07078518 A	March 20, 1995	JA
JP 3278997 B2	April 30, 2002	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07078518A	N/A	1993JP- 223233	September 8, 1993
JP 3278997B2	Previous Publ	1993JP- 223233	September 8, 1993

## INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08L23/26 20060101
CIPS	H01B3/44 20060101
CIPS	H01B7/02 20060101
CIPS	H01B7/295 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07078518 A

## BASIC-ABSTRACT:

The process comprises applying a resin compsn. onto the surface of an electric wire and crosslinking. The resin compsn. contains 100 pts. wt. of a polymer blend contg. polyolefin having a m.pt. of at least 120 deg.C and carboxylic acid-modified polymer, and 30-100 pts. wt. of Mg(OH)<sub>2</sub> which has been

surface treated with silane coupling agent.

Polyolefin is e.g. high density polyethylene or polybutene. The carboxylic acid-modified polymer consists of matrix polyolefin such as low density polyethylene, polypropylene or ethylene-vinyl acetate copolymer with carboxylic acid such as maleic anhydride grafted on the matrix polyolefin.

USE/ADVANTAGE - Suitable as insulated electric wires used in electric parts of automobiles, etc. The insulated electric wires shows good flame resistance and wear resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: FLAME RESISTANCE INSULATE  
ELECTRIC WIRE PRODUCE APPLY  
RESIN COMPOSITION CONTAIN  
POLYOLEFIN CARBOXYLIC ACID  
MODIFIED POLYMER MAGNESIUM  
HYDROXIDE TREAT SILANE COUPLE  
AGENT

DERWENT-CLASS: A17 A85 X12 X22

CPI-CODES: A04-G01E; A07-A02D; A08-F; A08-M01; A10-E01; A11-B05; A11-C02C; A12-E02A;

EPI-CODES: X12-D03C; X12-D03D; X12-E02B; X22-X01;



## ENHANCED-POLYMER- INDEXING:

Polymer Index [1.1] 017 ;  
G0033\*R G0022 D01  
D02 D51 D53 G0055\*R  
G0044 G0033 D12 D10  
D84; H0000; M9999  
M2073; L9999 L2391;  
L9999 L2073; P1150;

Polymer Index [1.2] 017 ;  
G0044 G0033 G0022  
D01 D02 D12 D10 D51  
D53 D58 D83 R00964  
1145; G0022\*R D01 D51  
D53 D60 F35\*R H0146;  
G0760 G0022 D01 D23  
D22 D31 D42 D51 D53  
D59 D65 D84 F39 E00  
E01 H0146 R00843 790;  
H0022 H0011; H0088  
H0011; M9999 M2073;  
L9999 L2391; L9999  
L2073; P1150;

Polymer Index [1.3] 017 ;  
G0044 G0033 G0022  
D01 D02 D12 D10 D51  
D53 D58 D82 R00326  
1013; G0566 G0022 D01

D11 D10 D12 D51 D53  
D58 D63 D84 F41  
R00835 829; G0022\*R  
D01 D51 D53 D60 F35\*R  
H0146; G0760 G0022  
D01 D23 D22 D31 D42  
D51 D53 D59 D65 D84  
F39 E00 E01 H0146  
R00843 790; H0033  
H0011; H0088 H0011;  
M9999 M2073; L9999  
L2391; L9999 L2073;  
P1150;

Polymer Index [1.4] 017 ;  
ND01; K9745\*R; K9596  
K9483; K9687 K9676;  
K9712 K9676; B9999  
B4239; B9999 B5287  
B5276; N9999 N7147  
N7034 N7023; B9999  
B5447 B5414 B5403  
B5276; B9999 B5607  
B5572; Q9999 Q7374\*R  
Q7330; Q9999 Q9234  
Q9212; Q9999 Q9289  
Q9212;

Polymer Index [1.5] 017 ;  
D00 D67 F21 H\* Mg 2A  
O\* 6A R01509 99998;  
A999 A248\*R;

Polymer Index [1.6] 017 ;  
Si 4A; A999 A033;

Polymer Index [2.1] 017 ;  
G0044 G0033 G0022  
D01 D02 D12 D10 D51  
D53 D58 D82 R00326  
1013; P1194 P1161;  
M9999 M2073; L9999  
L2391; L9999 L2073;  
H0000; P1150;

Polymer Index [2.2] 017 ;  
G0022\*R D01 D51 D53  
D60 F35\*R H0146;  
G0760 G0022 D01 D23  
D22 D31 D42 D51 D53  
D59 D65 D84 F39 E00  
E01 H0146 R00843 790;  
G0044 G0033 G0022  
D01 D02 D12 D10 D51  
D53 D58 D82 R00326  
1013; H0022 H0011;  
H0088 H0011; L9999

L2391; L9999 L2073;  
M9999 M2073; P1150;

Polymer Index [2.3] 017 ;  
ND01; K9745\*R; K9596  
K9483; K9687 K9676;  
K9712 K9676; B9999  
B4239; B9999 B5287  
B5276; N9999 N7147  
N7034 N7023; B9999  
B5447 B5414 B5403  
B5276; B9999 B5607  
B5572; Q9999 Q7374\*R  
Q7330; Q9999 Q9234  
Q9212; Q9999 Q9289  
Q9212;

Polymer Index [2.4] 017 ;  
B9999 B4831\*R B4740;

Polymer Index [2.5] 017 ;  
Si 4A; A999 A033;

Polymer Index [2.6] 017 ;  
D00 D67 F21 H\* Mg 2A  
O\* 6A R01509 99998;  
A999 A248\*R;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1995-070518

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1995-119773